

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#3
N.C.H.
12-280

In re Application of:

Katzutaka Katayama et al

Serial No.: 09/940,786

Filed: August 29, 2001



Group Art Unit: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

For: METHOD FOR MANUFACTURING FUEL HOSE AND ULTRAVIOLET
CROSSLINKING COMPOSITION USED THEREFOR

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D. C. 20231

Date: November 29, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested
for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Application No. 2000-263784, Filed August 31, 2000;
Japanese Application No. 2001-197111, Filed June 28, 2001;
Japanese Application No. 2001-247345, Filed August 16, 2001

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is
filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has
complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly
acknowledge receipt of said certified copy.

BEST AVAILABLE COPY

Serial No.: 09/940,786

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit
Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
MCLELAND & NAUGHTON LLP



Donald W. Hanson
Attorney for Applicants
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No. 010938
1725 K Street, N.W., Suite 1000
Washington, DC 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
DWH/nk

Enclosures: Certified Copies of 3 Priority Documents

BEST AVAILABLE COPY

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 8月16日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-247345

出 願 人

Applicant(s):

東海ゴム工業株式会社

RECEIVED

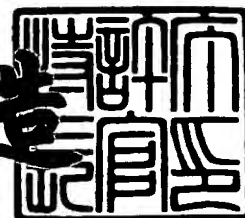
NOV 30 2001

TC 1700

2001年 9月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3081535

【書類名】 特許願

【整理番号】 TK13-80

【提出日】 平成13年 8月16日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 F16L 11/00

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 片山 和孝

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 田口 武彦

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県小牧市東三丁目1番地 東海ゴム工業株式会社内

 【氏名】 宮原 尚利

【特許出願人】

 【識別番号】 000219602

 【氏名又は名称】 東海ゴム工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100079382

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西藤 征彦

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2000-263784

 【出願日】 平成12年 8月31日

【先の出願に基づく優先権主張】

 【出願番号】 特願2001-197111

 【出願日】 平成13年 6月28日

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 026767

特 2 0 0 1 - 2 4 7 3 4 5

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9713251

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料ホースの製法およびそれに用いる紫外線架橋組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂製内層の外周面にプロテクタ層が形成されてなる燃料ホースの製法であって、下記の（A）～（D）成分を含有するプロテクタ層用の紫外線架橋組成物を上記樹脂製内層の外周面に押し出し、ついで紫外線を照射して上記紫外線架橋組成物を重合させプロテクタ層を形成することを特徴とする燃料ホースの製法。

（A）エチレン-プロピレン-ジエンゴム。

（B）アクリレート系モノマー。

（C）シリカ。

（D）光重合開始剤。

【請求項2】 （A）成分と（B）成分の混合比が、重量比で、（A）成分／（B）成分＝95／5～60／40の範囲に設定され、かつ、（C）成分の配合割合が（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して5～60重量部の範囲に設定され、（D）成分の配合割合が（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して1～5重量部の範囲に設定されている請求項1記載の燃料ホースの製法。

【請求項3】 プロテクタ層用の紫外線架橋組成物が、（A）～（D）成分に加えて、下記の（E）成分および（F）成分を含有するものである請求項1または2記載の燃料ホースの製法。

（E）レゾルシノール系化合物。

（F）メラミン樹脂。

【請求項4】 （E）成分と（F）成分の混合比が、重量比で、（E）成分／（F）成分＝1／0.5～1／2の範囲に設定されている請求項3記載の燃料ホースの製法。

【請求項5】 （E）成分の配合割合が、上記（A）成分と（B）成分の合計100重量部に対して、0.1～10重量部の範囲に設定されている請求項3または4記載の燃料ホースの製法。

【請求項 6】 請求項 1 記載の燃料ホースの製法に用いる紫外線架橋組成物であって、下記の (A) ～ (D) 成分を含有することを特徴とする紫外線架橋組成物。

- (A) エチレン-プロピレン-ジエンゴム。
- (B) アクリレート系モノマー。
- (C) シリカ。
- (D) 光重合開始剤。

【請求項 7】 (A) 成分と (B) 成分の混合比が、重量比で、(A) 成分 / (B) 成分 = 9 5 / 5 ～ 6 0 / 4 0 の範囲に設定され、かつ、(C) 成分の配合割合が (A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して 5 ～ 6 0 重量部の範囲に設定され、(D) 成分の配合割合が (A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して 1 ～ 5 重量部の範囲に設定されている請求項 6 記載の紫外線架橋組成物。

【請求項 8】 (A) ～ (D) 成分に加えて、下記の (E) 成分および (F) 成分を含有する請求項 6 または 7 記載の紫外線架橋組成物。

- (E) レゾルシノール系化合物。
- (F) メラミン樹脂。

【請求項 9】 (E) 成分と (F) 成分の混合比が、重量比で、(E) 成分 / (F) 成分 = 1 / 0. 5 ～ 1 / 2 の範囲に設定されている請求項 8 記載の紫外線架橋組成物。

【請求項 1 0】 (E) 成分の配合割合が、上記 (A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して、0. 1 ～ 1 0 重量部の範囲に設定されている請求項 8 または 9 記載の紫外線架橋組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料ホースの製法およびそれに用いる紫外線架橋組成物に関するものであり、詳しくは自動車用燃料ホースの製法およびそれに用いる紫外線架橋組成物に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

一般に、自動車用燃料ホースは、ゴム層をベースとするゴムホースと、樹脂層をベースとする樹脂ホースに大別されるが、軽量化に優れる点で、樹脂ホースの使用量が増加の傾向にある。そして、この樹脂ホースの外周面には、耐石はねや、燃料（オイル等）の保護のため、プロテクタ層（外皮）が形成されている。上記プロテクタ層（外皮）の形成材料としては、例えば、ゴム、軟質ポリ塩化ビニル、各種熱可塑性エラストマー（T P E）等が用いられている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ゴムを用いてプロテクタ層を形成する場合は、樹脂層の外周面にゴムを被覆した後、これを所定長さに切断して加熱架橋するバッチ処理によるため、連続生産ができず、生産性に劣るという難点がある。また、加熱加硫時の高熱により樹脂層が変形（樹脂溶融）するため、樹脂層の形成材料が耐熱性に優れた材料（例えば、エンジニアプラスチック）に限定され、汎用樹脂であるポリエチレン等が使用できず、コストが高くなるという難点もある。

【 0 0 0 4 】

一方、軟質ポリ塩化ビニルやT P Eを用いてプロテクタ層を形成する場合は、加熱加硫が不要であり、生産の途中でホースを所定長さに切断する必要がないため連続生産が可能で、生産性の点では優れている。しかしながら、ポリ塩化ビニルやT P Eは架橋していないため、その軟化点以上の温度で使用することができず、耐熱性に劣るとともに、炎にさらされた場合、液滴（d r o p）となり、耐火炎時間が短くなるだけでなく、飛び火の原因となり、万が一発火した場合の避難時間が極端に短くなり、耐ドロッピング性に劣るという難点もある。また、軟質ポリ塩化ビニルやT P Eは、加硫ゴムに比べて、柔軟性に劣るという難点もある。

【 0 0 0 5 】

本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、耐熱性、柔軟性を備えた燃料ホースを効率よく生産できる燃料ホースの製法およびそれに用いる紫外線架橋

組成物の提供をその目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明は、樹脂製内層の外周面にプロテクタ層が形成されてなる燃料ホースの製法であって、下記の（A）～（D）成分を含有するプロテクタ層用の紫外線架橋組成物を上記樹脂製内層の外周面に押し出し、ついで紫外線を照射して上記紫外線架橋組成物を重合させプロテクタ層を形成する燃料ホースの製法を第1の要旨とする。

- （A）エチレンープロピレンージエンゴム。
- （B）アクリレート系モノマー。
- （C）シリカ。
- （D）光重合開始剤。

【0007】

また、本発明は、上記第1の要旨の燃料ホースの製法に用いる紫外線架橋組成物であって、下記の（A）～（D）成分を含有する紫外線架橋組成物を第2の要旨とする。

- （A）エチレンープロピレンージエンゴム。
- （B）アクリレート系モノマー。
- （C）シリカ。
- （D）光重合開始剤。

【0008】

すなわち、本発明者らは、耐熱性、柔軟性を備えた燃料ホースを効率よく生産できる製法を得るべく、プロテクタ層の形成材料を中心に鋭意研究を重ねた。まず、光重合開始剤を用いて紫外線照射によりゴムを加硫すると、従来の加熱加硫工程が不要になるため、バッチ処理が不要となり、連続生産ができるのではないかと考え、ゴム材料を中心にさらに研究を重ねた。そして、ゴムの中でもコストが比較的安価であるエチレンープロピレンージエンゴム（EPDM）に着目し、これと光架橋性に優れたアクリル系モノマーとを併用し、これに光重合開始剤を混合して紫外線架橋させると、好結果が得られるのではないかと想起したが、E

PDMとアクリル系モノマーとの相溶性が悪く、混練性に劣ることを突き止めた。そこで、さらなる研究の結果、シリカを用いると、シリカがアクリル系モノマーに吸着し、切断がかかりやすくなるため、混練時間が短縮され、混練性が向上することを突き止めた。その結果、EPDMとアクリレート系モノマーとシリカと光重合開始剤とを含有する紫外線架橋組成物をプロテクタ層用材料として用い、これに紫外線を照射してプロテクタ層を形成すると、所期の目的が達成できることを見だし、本発明に到達した。

【0009】

なお、本発明においてアクリル系モノマーとは、アクリルモノマーの他に、メタクリルモノマーも含む趣旨である。

【0010】

また、上記紫外線架橋組成物の各成分の配合割合を所定の範囲に設定することにより、組成物の混練が良好となり、プロテクタ層の透明性や燃料ホースの柔軟性が向上する。

【0011】

さらに、上記A～D成分に加えて、レゾルシノール系化合物（E成分）およびメラミン樹脂（F成分）を併用すると、上記レゾルシノール系化合物（E成分）が主に接着剤として作用するとともに、上記メラミン樹脂（F成分）が主に接着助剤として作用し、樹脂製内層とプロテクタ層との接着がより強固になるため、曲げ加工時やコネクタ圧入時等の層のずれによるホース端部の露出を抑制することができる。また、上記樹脂製内層の外周表面に、ポリアミド樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、金属等のような水分による機械的物性、バリア性低下の大きい材料を用いて薄層を形成した場合でも、上記各薄層とプロテクタ層との接着力に優れた燃料ホースを得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0013】

本発明の燃料ホースの製法の一例について、図1に基づいて説明する。すなわ

ち、まず、押出成形機3により樹脂材料を押し出し、必要により冷却して樹脂製内層1を形成する。つぎに、押出成形機4により上記樹脂製内層1の表面に特殊な紫外線架橋組成物5を押し出す。続いて、紫外線ランプ6により紫外線を照射して上記特殊な紫外線架橋組成物5を重合させてプロテクタ層2を形成し、これをロール状に巻き取る。そして、これを必要長さにカットして、図2に示すような、樹脂製内層1の外周面にプロテクタ層2が形成されてなる燃料ホースを製造することができる。なお、図1において、7はローラーである。

【0014】

上記樹脂製内層1の形成材料としては、特に限定はなく、例えば、フッ素系樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

【0015】

上記フッ素系樹脂としては、例えば、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)、ポリクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体(FEP)、フッ化アルコキシエチレン樹脂(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等があげられる。

【0016】

上記ポリアミド樹脂としては、脂肪族系、芳香族系等特に限定するものではなく、例えば、ラクタムの重合物、ジアミンとジカルボン酸の縮合物、アミノ酸の重合物およびこれらの共重合体およびブレンド物等があげられる。具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6とナイロン66との共重合体、またはそれら2種類以上のブレンド体等を用いるのが好適である。

【0017】

上記ポリエステル系樹脂は、従来公知の方法、例えば、ジオール等の多価アルコールと、ジカルボン酸等の多塩基酸とを縮合重合することにより得ることができる。上記ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコ

ール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジオール、キシリレングリコール、ヘキサヒドロキシリレングリコール、ビス(4- β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等があげられる。また、上記ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニレンエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘキサデセン二酸、オクタデカン二酸、オクタデセン二酸、エイコサン二酸、エイコセン二酸、1, 10-ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等があげられる。なかでも、上記1, 4-ブタンジオールとテレフタル酸とを縮合重合させて得られるポリブチレンテレフタレートが好適に用いられる。

【0018】

上記ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等があげられる。

【0019】

また、上記プロテクタ層2の形成材料となる特殊な紫外線架橋組成物は、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(A成分)とアクリレート系モノマー(B成分)とシリカ(C成分)と光重合開始剤(D成分)とを用いて得ることができる。

【0020】

上記エチレン-プロピレン-ジエンゴム(以下「EPDM」と略す)(A成分)としては、特に限定はないが、ムーニー粘度(100℃)が30~110未満の範囲のものが好ましく、特に好ましくはムーニー粘度が35~110未満の範囲のものである。すなわち、ムーニー粘度が30未満であると、押し出し成形が困難になり、逆に110以上であると混練性が悪く加工し難くなるからである。なお、ムーニー粘度が高すぎる場合は、パラフィンオイル等を混入させて上記ムーニー粘度の範囲に調整した油展EPDMを用いることも可能である。

【0021】

上記アクリレート系モノマー(B成分)としては、特に限定はなく、単官能モノマーや多官能モノマーがあげられるが、一般に官能基数が多く粘度が高いほど

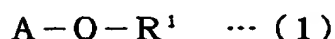
硬化速度が速く、少量で改質効果が得られるため、多官能モノマーが好ましい。

【0022】

上記単官能モノマーとしては、例えば、下記の一般式(1)および一般式(2)で表されるものがあげられる。

【0023】

【化1】



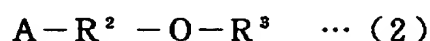
〔式中、Aは $CH_2=CHCO-$ または $CH_2=C(CH_3)CO-$ を示し、 R^1 はアルキル基またはシクロヘキシル基を示す。〕

【0024】

上記一般式(1)で表される単官能モノマーとしては、具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、シクロヘキシルアクリレート、n-ブチルアクリレート等があげられる。

【0025】

【化2】



〔式中、 R^2 は $-(OCH_2CH_2)_n-$ または $-(OCH_2\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH})_n-$

を示し、nは1~14の整数である。また、 R^3 はメチル基またはエチル基を示す。Aは上記一般式(1)と同様である。〕

【0026】

上記一般式(2)で表される単官能モノマーとしては、具体的には、メトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート等があげられる。

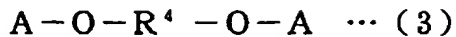
【0027】

また、上記多官能モノマーとしては、例えば、下記の一般式(3)~(7)で

表されるものがあげられる。

【0028】

【化3】



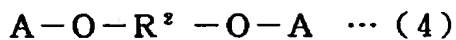
〔式中、 R^4 はアルキレン基を示し、Aは上記一般式(1)と同様である。〕

【0029】

上記一般式(3)で表される多官能モノマーとしては、具体的には、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等があげられる。

【0030】

【化4】



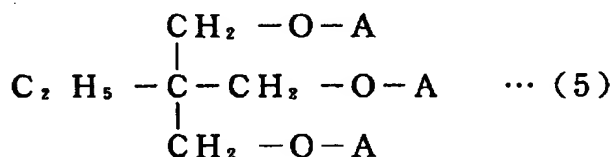
〔式中、Aは上記一般式(1)と同様であり、 R^2 は上記一般式(2)と同様である。〕

【0031】

上記一般式(4)で表される多官能モノマーとしては、具体的には、エチレングリコールジアクリレート(EGDA)、エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA)、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等があげられる。

【0032】

【化5】



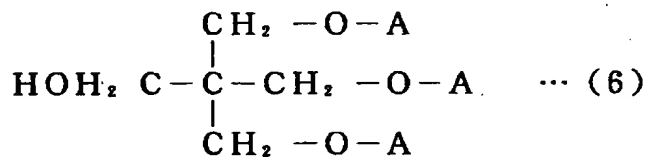
〔式中、Aは上記一般式(1)と同様である。〕

【0033】

上記一般式(5)で表される多官能モノマーとしては、具体的には、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMP TA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMP TMA)等があげられる。

【0034】

【化6】



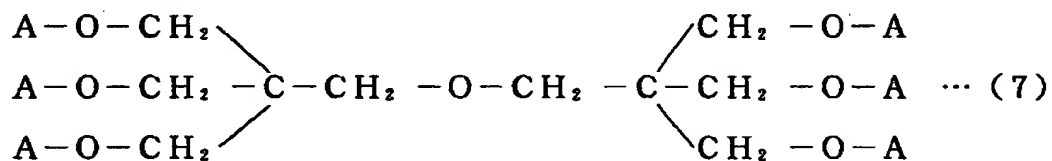
〔式中、Aは上記一般式(1)と同様である。〕

【0035】

上記一般式(6)で表される多官能モノマーとしては、具体的には、ペンタエリスリトールトリアクリレート等があげられる。

【0036】

【化7】



〔式中、Aは上記一般式(1)と同様である。〕

【0037】

上記一般式(7)で表される多官能モノマーとしては、具体的には、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等があげられる。

【0038】

上記EPDM(A成分)とアクリレート系モノマー(B成分)の混合比は、重量比で、A成分/B成分=95/5~60/40の範囲が好ましく、特に好ましくはA成分/B成分=95/5~70/30である。すなわち、B成分の重量比

が 5 未満であると、E P D M (A 成分) の改質効果が少なく、逆に B 成分の重量比が 4 0 を超えると、柔軟性が損なわれるからである。

【 0 0 3 9 】

上記 E P D M (A 成分) およびアクリレート系モノマー (B 成分) とともに用いられるシリカ (C 成分) の配合割合は、A 成分と B 成分との合計 1 0 0 重量部 (以下「部」と略す) に対して、5 ～ 6 0 部の範囲が好ましく、特に好ましくは 1 0 ～ 5 0 部である。すなわち、上記シリカ (C 成分) の配合割合が 5 部未満では、A 成分と B 成分の混練が困難となり、逆に 6 0 部を超えると、混練しにくくなり、柔軟性が損なわれるからである。

【 0 0 4 0 】

上記シリカ (C 成分) は、平均粒径が 2 0 n m 以下のものが好ましく、特に好ましくは平均粒径が 1 5 ～ 2 0 n m の範囲のものである。すなわち、シリカ (C 成分) の平均粒径が 2 0 n m を超えると、プロテクタ層の透明性に劣る傾向が見られるからである。

【 0 0 4 1 】

上記 E P D M (A 成分) 、アクリレート系モノマー (B 成分) およびシリカ (C 成分) とともに用いられる光重合開始剤 (D 成分) としては、例えば、紫外線 (U V) 照射により開裂しラジカルを発生する、ベンゾフェノン、ベンジル (ジベンゾイル) 、ベンジルジメチルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、熱安定性の点で、ベンジルジメチルケタールが好適に用いられる。

【 0 0 4 2 】

上記光重合開始剤 (D 成分) の配合割合は、上記 E P D M (A 成分) とアクリレート系モノマー (B 成分) との合計 1 0 0 部に対して、1 ～ 5 部の範囲が好ましく、特に好ましくは 1 ～ 3 部である。すなわち、上記光重合開始剤 (D 成分) の配合割合が 1 部未満では、架橋効率が悪くなり、逆に 5 部を超えると、組成物の安定性が悪くなるからである。

【 0 0 4 3 】

なお、上記特殊な紫外線架橋組成物には、上記 A ～ D 成分に加えて、レゾルシノール系化合物（E 成分）およびメラミン樹脂（F 成分）を配合することが好ましい。

【 0 0 4 4 】

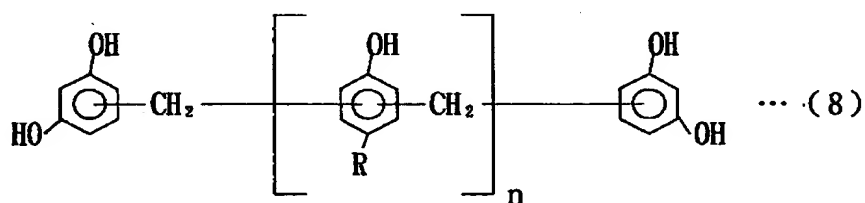
上記レゾルシノール系化合物（E 成分）としては、主に接着剤として作用するものであれば特に限定はなく、例えば、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂、レゾルシン、レゾルシン・ホルムアルデヒド（RF）樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これらのなかでも、蒸散性、吸湿性、ゴムとの相溶性の点で、変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂が好適に用いられる。

【 0 0 4 5 】

上記変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂としては、例えば、下記の一般式（8）～（10）で表されるものがあげられる。このなかでも、下記の一般式（8）で表されるものが特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

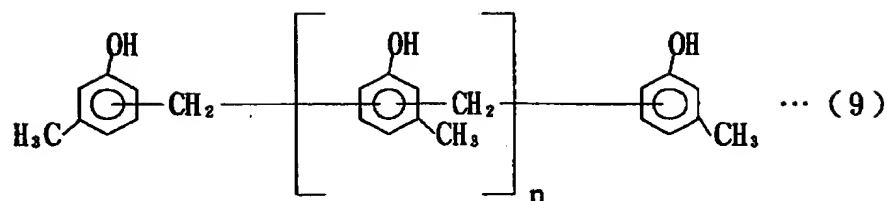
【化 8】



〔式中、R は炭化水素基を示し、n は正数である。〕

【 0 0 4 7 】

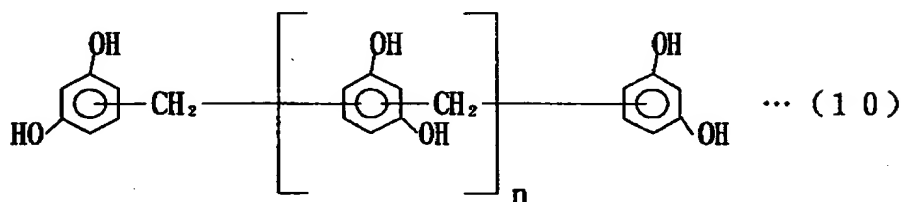
【化9】



〔式中、nは正数である。〕

【0048】

【化10】



〔式中、nは正数である。〕

【0049】

上記レゾルシノール系化合物（E成分）の配合割合は、上記特定のゴム（A成分）とアクリレート系モノマー（B成分）との合計100部に対して、0.1～10部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.5～5部である。すなわち、E成分が0.1部未満であると、樹脂製内層との接着性に劣り、逆にE成分が10部を超えると、接着性が飽和し接着力が安定するため、それ以上E成分の割合を高くしても、コストアップにつながるのみで、それ以上の効果は期待できないからである。

【0050】

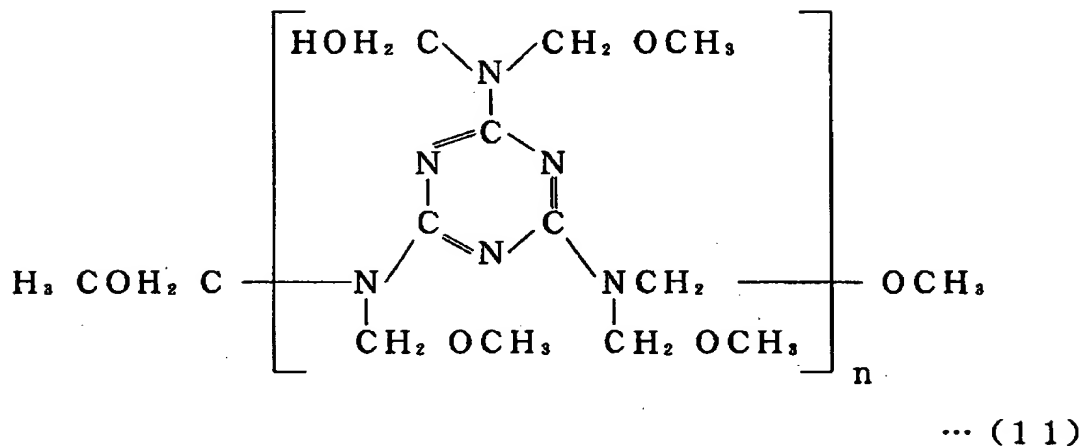
上記メラミン樹脂（F成分）としては、主に接着助剤として作用するものであれば特に限定はなく、例えば、ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物、ヘキサメチレンテトラミン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。これらのなかでも、低蒸散性、低吸湿性、ゴムとの相溶性の点で、ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物が好適に用いられる。

【0051】

上記ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物としては、例えば、下記の一般式(11)で表されるものが好適に用いられる。

【0052】

【化11】



〔式中、nは正数である。〕

【0053】

そして、上記メラミン樹脂(F成分)のなかでも、上記一般式(11)で表される化合物の混合物が好ましく、n=1の化合物が43~44重量%、n=2の化合物が27~30重量%、n=3の化合物が26~30重量%の混合物が特に好ましい。

【0054】

また、上記レゾルシノール系化合物(E成分)と、メラミン樹脂(F成分)との配合比は、重量比で、E成分/F成分=1/0.5~1/2の範囲が好ましく、特に好ましくはE成分/F成分=1/0.77~1/1.5である。すなわち、F成分の重量比が0.5未満であると、プロテクタ層の引張強さ(TB)や伸び(EB)等が若干悪くなる傾向がみられ、逆にF成分の重量比が2を超えると、接着性が飽和し接着力が安定するため、それ以上F成分の重量比を高くしても、コストアップにつながるのみで、それ以上の効果は期待できないからである。

【0055】

なお、上記特殊な紫外線架橋組成物には、上記各成分に加えて、難燃剤、プロセスオイル等の可塑剤、加工助剤、シランカップリング剤等の架橋促進剤等を必要に応じて適宜配合しても差し支えない。

【 0 0 5 6 】

そして、上記特殊な紫外線架橋組成物は、上記 A ～ D 成分および必要に応じてその他の成分を配合し、これをロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練することにより調製することができる。

【 0 0 5 7 】

上記紫外線ランプ 6 による紫外線の照射条件としては、プロテクタ層 2 に用いる各成分の種類、割合等によっても異なるが、紫外線照射量は、通常、 $1000 \sim 20000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であり、好ましくは $5000 \sim 15000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

【 0 0 5 8 】

なお、図 1 はマンドレルを使用しない燃料ホースの製法について説明したが、マンドレル供給装置から押出成形機 3 にマンドレルを供給し、このマンドレル上に樹脂製内層 1 およびプロテクタ層 2 を形成した後、マンドレルを抜き取ることも可能である。

【 0 0 5 9 】

また、図 1 では、まず樹脂製内層を押出成形により形成した後、その外周面にプロテクタ層用の紫外線架橋組成物を押出成形する工程について説明したが、樹脂製内層の形成材料とプロテクタ層用の紫外線架橋組成物とを共押出成形することも可能である。

【 0 0 6 0 】

このようにして得られる本発明の燃料ホースにおいて、上記樹脂製内層 1 の厚みは、通常、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ の範囲に設定され、好ましくは $0.3 \sim 1.0 \text{ mm}$ である。また、上記プロテクタ層 2 の厚みは、通常、 $1 \sim 5 \text{ mm}$ の範囲に設定され、好ましくは $1.5 \sim 3 \text{ mm}$ である。

【 0 0 6 1 】

なお、上記樹脂製内層 1 は単層構造に限定されるものではなく、2 層以上の多

層構造であっても差し支えない。例えば、樹脂製内層 1 の最表面に、ポリアミド樹脂薄層、EVOH 薄層、金属箔（SUS 箔）等を形成してもよい。また、上記樹脂製内層 1 とプロテクタ層 2 との間に、補強糸を編み組してなる補強層等設けることも可能である。

【0062】

また、本発明の燃料ホースは、その形状も特に限定はなく、長尺ホース、短尺ホースのいずれでもよく、また蛇腹形状に成形しても差し支えない。

【0063】

このようにして得られる本発明の燃料ホースは、例えば、フィードホース、リターンホース、ブリーザーホース、エバポホース、フィルターホース等の自動車用燃料ホースとして好適に用いられる。

【0064】

つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。

【0065】

まず、実施例および比較例に先立ち、下記に示す材料を準備した。

【0066】

[EPDM (A成分) ①]

ムーニー粘度 (100℃) 8

【0067】

[EPDM (A成分) ②]

ムーニー粘度 (100℃) 75

【0068】

[EPDM (A成分) ③]

ムーニー粘度 (100℃) 105

【0069】

[EPDM (A成分) ④]

パラフィン系オイルを約 9 重量%含有する油展 EPDM [ムーニー粘度 (100℃) 85]

【0070】

〔EPDM (A成分) ⑤〕

ムーニー粘度 (100℃) 110

【0071】

〔アクリル系モノマー (B成分) 〕

2-エチルヘキシルアクリレート (EHA)

【0072】

〔アクリル系モノマー (B成分) 〕

エチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)

【0073】

〔アクリル系モノマー (B成分) 〕

ポリエチレングリコールジアクリレート (PEGDA)

【0074】

〔アクリル系モノマー (B成分) 〕

トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)

【0075】

〔アクリル系モノマー (B成分) 〕

トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA)

【0076】

〔シリカ (C成分) 〕

日本シリカ社製、ニブシールVN3 (平均粒径16nm)

【0077】

〔光重合開始剤 (D成分) 〕

ベンジルジメチルケタール

【0078】

〔レゾルシノール系化合物 (E成分) 〕

前記一般式 (8) で表される変性レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂 (住友化学工業社製、スミカノール620)

【0079】

〔メラミン樹脂 (F成分) 〕

ホルムアルデヒド・メラミン重合物のメチル化物（住友化学工業社製、スミカノール 5 0 7 A）

【 0 0 8 0 】

【実施例 1】

まず、樹脂製内層の形成材料としてナイロン 1 2 を準備し、これを押出成形機により押し出して樹脂製内層を形成した。つぎに、後記の表 1 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これをロールを用いて混練してプロテクタ層用組成物を調製した。そして、このプロテクタ層用組成物を押出成形機により上記樹脂製内層の表面に押し出した。続いて、超高圧水銀灯（オーク製作所社製、O R C H M W 5 3 2 D）を用いて紫外線を照射して上記プロテクタ層用組成物を重合させてプロテクタ層を形成した。これにより、樹脂製内層（厚み 1 m m）の外周面にプロテクタ層（厚み 2 m m）が形成されてなる燃料ホース（内径 6 m m、長さ 3 0 m）を得た。

【 0 0 8 1 】

【実施例 2 ～ 1 1、比較例 1 ～ 7】

プロテクタ層用組成物の配合成分および配合割合等を後記の表 1 ～ 表 3 に示す内容に変更する以外は、実施例 1 と同様にして燃料ホースを作製した。

【 0 0 8 2 】

このようにして得られた実施例品および比較例品の燃料ホースを用いて、下記の基準に従い、各特性の評価を行った。これらの結果を、後記の表 1 ～ 表 3 に併せて示した。

【 0 0 8 3 】

〔練り加工性〕

プロテクタ層用組成物の練り加工性を、作業者の官能により評価した。すなわち、評価は、各成分がロールに巻きつかない、あるいは各成分が 1 つにまとまらない場合等を×、このような現象が見られないものを○とした。

【 0 0 8 4 】

〔引張応力、引張強さ、伸び〕

J I S K 6 2 5 1 に準じて、プロテクタ層の伸び 1 0 0 % 時の引張応力（

M_{100})、引張強さ (TB) および伸び (EB) を測定した。

【0085】

〔引裂強さ〕

J I S K 6252に記載の引裂試験 (B形試験片) に準じて、プロテクタ層の引裂強さ (Tr) を測定した。

【0086】

〔熱老化試験〕

100℃にて168時間熱老化試験を行った後、上記と同様にして、プロテクタ層の M_{100} 、TBおよびEBを測定した。

【0087】

〔柔軟性〕

100℃にて168時間熱老化試験を行った燃料ホースを、円筒 (直径60mm) に巻き付け、燃料ホースの柔軟性を評価した。評価は、燃料ホースのプロテクタ層表面にクラック等の異常が見られなかったものを○、プロテクタ層表面にクラック等の異常が見られたものを×とした。

【0088】

〔クリップ脱着性〕

図3に示すように、内径aが14mm、開放部bが9mmの樹脂製のクリップ31 (長さ8mm) を準備し、これに燃料ホース32を取り付けた後、クリップ31から燃料ホース32を脱着し、クリップ脱着性を評価した。評価は、燃料ホース32のプロテクタ層34にキズ等の破損が見られたなかったものを○、プロテクタ層34にキズ等の破損が見られたものを×とした。なお、図において、33は樹脂製内層である。

【0089】

【表 1】

(部)

		実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
EPDM②		95	95	90	80	70	80
EGDMA		—	—	—	—	30	—
PEGDA		—	—	—	—	—	20
TMPTA		5	5	—	—	—	—
TMPTMA		—	—	10	20	—	—
シリカ		5	50	50	50	50	50
光重合開始剤		3	3	3	3	3	3
練り加工性		○	○	○	○	○	○
UV照射量(mJ/cm ²)		6000	6000	6000	6000	6000	6000
初期	M ₁₀₀ (MPa)	2.9	3.8	2.8	5.7	3.8	3.0
	TB (MPa)	7.9	8.0	8.2	7.5	8.9	7.3
	EB (%)	320	250	350	200	300	280
	Tr (N/mm)	38.5	50.2	34.1	47.5	37.8	35.3
熱老化	M ₁₀₀ (MPa)	3.2	4.4	3.7	8.6	4.2	3.4
	TB (MPa)	6.2	6.8	10.0	9.4	9.5	8.3
	EB (%)	260	200	290	150	260	230
柔軟性		○	○	○	○	○	○
クリップ脱着性		○	○	○	○	○	○

【0090】

【表 2】

(部)

		実 施 例					比較例
		7	8	9	1 0	1 1	1
EPDM①		—	—	—	—	—	9 0
EPDM②		—	—	—	—	—	—
EPDM③		6 0	8 5	8 5	—	8 5	—
EPDM④		—	—	—	8 5	—	—
EHA		4 0	—	—	—	—	—
TMPTA		—	1 5	—	1 5	1 5	—
TMPTMA		—	—	1 5	—	—	1 0
シリカ		6 0	5 0	5 0	5 0	5 0	—
光重合開始剤		5	3	3	3	3	2
レゾルシノール系化合物		—	—	—	—	3	—
メラミン樹脂		—	—	—	—	1.5 4	—
練り加工性		○	○	○	○	○	×
UV照射量(mJ/cm ²)		6000	6000	6000	6000	6000	9000
初期	M ₁₀₀ (MPa)	8. 6	6. 8	3. 6	3. 7	7. 2	0. 4
	TB (MPa)	10. 4	11. 6	8. 2	5. 6	10. 5	1. 1
	EB (%)	200	200	300	200	190	450
	Tr (N/mm)	48. 0	55. 3	39. 6	42. 1	52	7. 0
熱老化	M ₁₀₀ (MPa)	9. 3	8. 2	4. 8	4. 8	8. 3	0. 7
	TB (MPa)	11. 3	12. 5	10. 2	9. 8	11. 0	0. 8
	EB (%)	180	190	240	210	190	110
柔軟性		○	○	○	○	○	×
クリップ脱着性		○	○	○	○	○	×

【0091】

【表 3】

(部)

		比 較 例					
		2	3	4	5	6	7
EPDM②		100	95	50	—	100	90
EPDM⑤		—	—	—	90	—	—
TMPTMA		—	3	50	10	—	10
シリカ		—	—	—	—	70	—
光重合開始剤		3	3	3	3	3	1
練り加工性		×	×	不 可	不 可	×	×
UV照射量(mJ/cm ²)		6000	6000	—	—	6000	0
初 期	M ₁₀₀ (MPa)	0.6	0.5	—	—	0.8	0.4
	TB (MPa)	1.6	1	—	—	0.7	0.5
	EB (%)	700	600	—	—	200	800
	Tr (N/mm)	8.0	10.0	—	—	8.7	7.2
熱 老 化	M ₁₀₀ (MPa)	0.6	0.7	—	—	1.4	—
	TB (MPa)	1.2	1.5	—	—	1.2	—
	EB (%)	650	500	—	—	80	—
柔軟性		○	○	—	—	×	○
クリップ脱着性		×	×	—	—	×	×

【0092】

上記結果から、全実施例品の燃料ホースは、プロテクタ層用組成物の練り加工性が良好で、初期および熱老化後のプロテクタ層の物性(M₁₀₀、TB、EB、Tr)に優れることがわかる。また、柔軟性、クリップ脱着性に優れることもわかる。

【0093】

これに対して、比較例1～3品の燃料ホースは、シリカを配合していないため

、プロテクタ層用組成物の練り加工性が悪く、初期および熱老化後のプロテクタ層の物性に劣ることがわかる。比較例 4 品は、シリカを配合せず、しかもアクリレート系モノマー（TMPTMA）の配合割合が多すぎるため混練できず、プロテクタ層を形成することができなかった。比較例 5 品は、シリカを配合せず、しかも EPDM のムーニー粘度が高すぎるため混練できず、プロテクタ層を形成することができなかった。比較例 6 品は、シリカの配合割合が多すぎるため、プロテクタ層用組成物の練り加工性が悪く、しかもアクリレート系モノマーを配合していないため、初期および熱老化後のプロテクタ層の物性に劣ることがわかる。比較例 7 品は、シリカを配合していないため、プロテクタ層用組成物の練り加工性が悪く、しかも紫外線を照射していないため、初期および熱老化後のプロテクタ層の物性に劣ることがわかる。

【 0 0 9 4 】

【実施例 1 2】

まず、樹脂製内層の形成材料としてナイロン 6（UBE ナイロン 1 0 3 0 B、宇部興産社製）を準備し、これを押出成形機により押し出して樹脂製内層を形成した。一方、後記の表 4 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、これをロールを用いて混練してプロテクタ層用組成物を調製した（前記実施例 8 と同様の配合組成）。そして、このプロテクタ層用組成物を押出成形機により上記樹脂製内層上に押し出した。続いて、超高圧水銀灯（オーク製作所社製、ORC HMW 5 3 2 D）を用いて紫外線を照射して上記プロテクタ層用組成物を重合させてプロテクタ層を形成した。これにより、樹脂製内層（厚み 5 0 μ m）の表面にプロテクタ層（厚み 2 m m）が形成されてなる燃料ホース（内径 6 m m、長さ 3 0 m）を得た。

【 0 0 9 5 】

【実施例 1 3】

樹脂製内層の形成材料としてナイロン 6（UBE ナイロン 1 0 2 4 J I、宇部興産社製）および EVOH を準備し、これらを押出成形機により 2 層共押し出して、ナイロン 6 層（厚み 4 5 0 μ m）の外周面に EVOH 薄層（厚み 5 0 μ m）が形成されてなる 2 層構造の樹脂製内層を形成する以外は、実施例 1 2 と同様

にして燃料ホースを作製した。

【0096】

【実施例14】

実施例12と同様にして、樹脂製内層を形成した。ついで、上記樹脂製内層の表面に、接着剤（日立化成ポリマー社製、ハイボン）を用いて、厚み50 μ mのSUS箔（SUS304）を形成する以外は、実施例12と同様にして燃料ホースを作製した。なお、上記接着剤は樹脂製内層とSUS箔の接着は勿論の事、SUS箔同士の重ね代部にも使用した。

【0097】

【実施例15】

レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂を配合する以外は、実施例12と同様にしてプロテクタ層用組成物を調製した（前記実施例11と同様の配合組成）。そして、このプロテクタ層用組成物を用いて、実施例12と同様にして、燃料ホースを作製した。

【0098】

【実施例16】

レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂を配合する以外は、実施例12と同様にしてプロテクタ層用組成物を調製した（前記実施例11と同様の配合組成）。そして、このプロテクタ層用組成物を用いて、実施例13と同様にして、燃料ホースを作製した。

【0099】

【実施例17】

レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂を配合する以外は、実施例12と同様にしてプロテクタ層用組成物を調製した（前記実施例11と同様の配合組成）。そして、このプロテクタ層用組成物を用いて、実施例14と同様にして、燃料ホースを作製した。

【0100】

このようにして得られた実施例12～17の燃料ホースについて、樹脂製内層とプロテクタ層との接着力をつぎのようにして測定した。すなわち、上記燃料ホ

ースを10mm幅で輪切りにし、引張試験機（J I S B 7 7 2 1）にセットし、樹脂製内層を固定しプロテクタ層を毎分50mmの速度で引っ張り、その力（N/cm）を測定した。これらの結果を下記の表4に併せて示した。

【0101】

【表4】

(部)

	実 施 例					
	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7
EPDM③	8 5	8 5	8 5	8 5	8 5	8 5
TMPTA	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5	1 5
シリカ	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
光重合開始剤	3	3	3	3	3	3
レゾルシノール系化合物	—	—	—	3	3	3
メラミン樹脂	—	—	—	1.5 4	1.5 4	1.5 4
接着力 (N/cm)	1	2	1	1 8	2 3	2 0

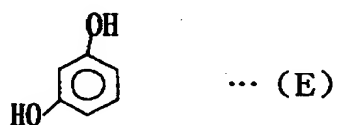
【0102】

上記表4の結果から、レゾルシノール系化合物とメラミン樹脂を配合したプロテクタ層用組成物を用いた実施例15～17は、それらを配合していない実施例12～14に比べて、接着力に優れていることがわかる。この理由は、以下のよう
に推測される。すなわち、上記レゾルシノール系化合物は主に接着剤として作用するとともに、上記メラミン樹脂は主に接着助剤として作用し、上記レゾルシノール系化合物がメラミン樹脂から CH_2O を供与され、これがポリアミド樹脂のポリアミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）もしくはEVOHまたはSUS材と共有結合することにより、接着力が向上するものと思われる。例えば、下記の一般式（E）で表されるレゾルシノール系化合物が、メラミン樹脂から CH_2O を供与され、下記の一般式（E'）で表される構造となり、これが下記の反応式に示すように、ポリアミド樹脂のポリアミド結合（ $-\text{CONH}-$ ）と共有結合して強固に接

着するものと思われる。なお、上記レゾルシノール系化合物の水酸基の一部は、ポリアミド樹脂のポリアミド結合と水素結合しており、この水素結合も接着効果の向上に参与しているものと思われる。

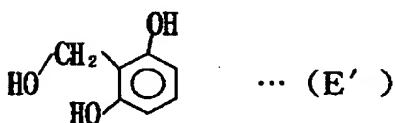
【0103】

【化12】



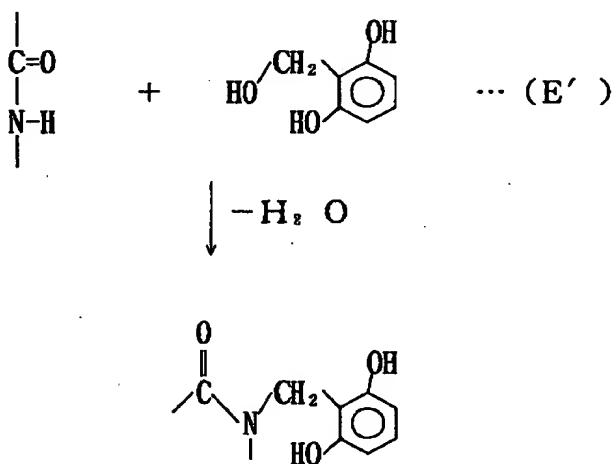
【0104】

【化13】



【0105】

【化14】



【0106】

【発明の効果】

以上のように、本発明の燃料ホースは、E P D M（A成分）とアクリレート系モノマー（B成分）とシリカ（C成分）と光重合開始剤（D成分）とを含有する特殊な紫外線架橋組成物を上記樹脂製内層の外周面に押し出し、ついで紫外線を照射して上記紫外線架橋組成物を重合させプロテクタ層を形成することにより製造される。その結果、従来の加硫ゴムのような加熱加硫工程が不要になり、連続生産が可能になるため、燃料ホースを極めて効率よく生産することができる。また、プロテクタ層がE P D M（A成分）を主成分とするため、加硫ゴムと同等の柔軟性も備えるとともに、耐熱性にも優れている。また、本発明の製法により得られる燃料ホースは、プロテクタ層が透明性を備えているため、たとえキンク等の不具合が発生した場合でも、出荷時および組み付け時に早期に発見することができる。

【0107】

そして、上記紫外線架橋組成物の各成分の配合割合を所定の範囲に設定することにより、組成物の混練が良好となり、プロテクタ層の透明性や燃料ホースの柔軟性が向上する。

【0108】

さらに、上記A～D成分に加えて、レゾルシノール系化合物（E成分）およびメラミン樹脂（F成分）を併用すると、上記レゾルシノール系化合物（E成分）が主に接着剤として作用するとともに、上記メラミン樹脂（F成分）が主に接着助剤として作用し、樹脂製内層とプロテクタ層との接着がより強固になるため、曲げ加工時やコネクタ圧入時等の層のずれによるホース端部の露出を抑制することができる。また、上記樹脂製内層の外周表面に、ポリアミド樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体（E V O H）、金属等のような水分による機械的物性、バリア性低下の大きい材料を用いて薄層を形成した場合でも、上記各薄層とプロテクタ層との接着力に優れた燃料ホースを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の燃料ホースの製法の一例を示す模式図である。

【図2】

本発明の製法にて得られた燃料ホースの一例を示す断面斜視図である。

【図 3】

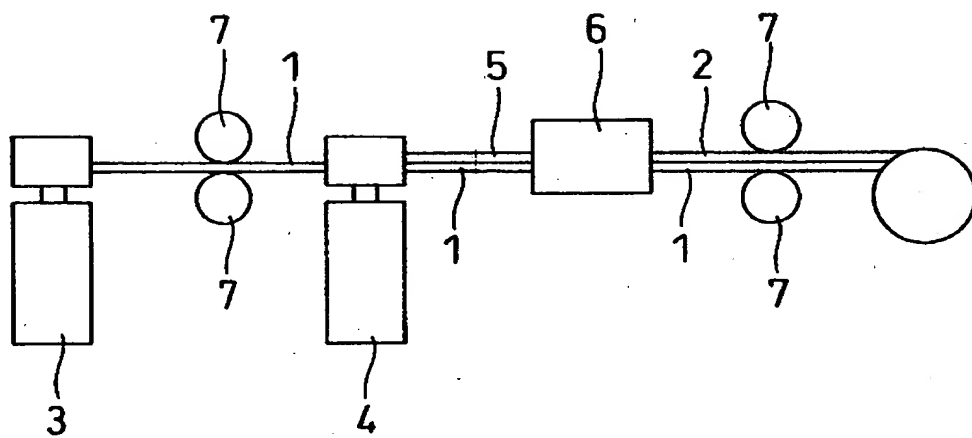
クリップ脱着性の評価方法を示す説明図である。

【符号の説明】

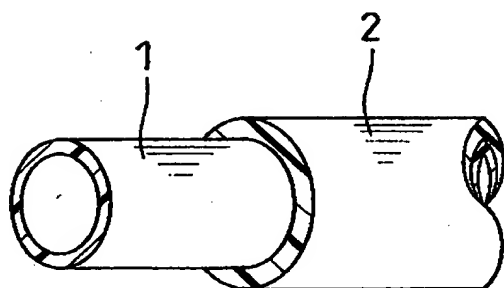
- 1 樹脂製内層
- 2 プロテクタ層
- 6 紫外線ランプ

【書類名】 図面

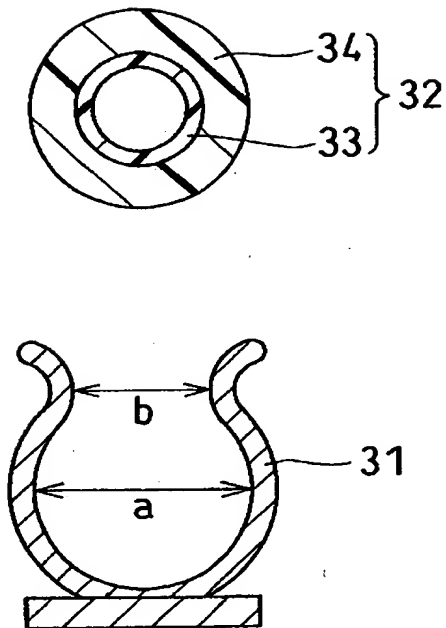
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐熱性、柔軟性を備えた燃料ホースを効率よく生産できる燃料ホースの製法を提供する。

【解決手段】樹脂製内層 1 の外周面にプロテクタ層 2 が形成されてなる燃料ホースの製法であって、下記の (A) ～ (D) 成分を含有するプロテクタ層用の紫外線架橋組成物 5 を上記樹脂製内層 1 の外周面に押し出し、ついで紫外線を照射 6 して上記紫外線架橋組成物 5 を重合させプロテクタ層 2 を形成する。

(A) エチレン-プロピレン-ジエンゴム。

(B) アクリレート系モノマー。

(C) シリカ。

(D) 光重合開始剤。

【選択図】図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000219602]

1. 変更年月日	1999年11月15日
[変更理由]	住所変更
住 所	愛知県小牧市東三丁目1番地
氏 名	東海ゴム工業株式会社